Ueber Löslichkeitsgleichgewichte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Friedrich Flöttmann
aus Herford.

Marburg 1928.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg als Dissertation angenommen am 18. Mai 1927.

Berichterstatter: Herr Professor Dr. A. Thiel.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Mai 1927.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Dem Andenken
meiner verstorbenen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556026_0065

Über Löslichkeitsgleichgewichte.

Von

Fr. Flöttmann.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg [1]).

[Eingegangen am 29. November 1927.]

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung. S. 1.

II. Apparatur. S. 3.
1. Thermostaten S. 3. — 2. Schüttelgefässe S. 3. — 3. Pyknometer S. 4. — 4. Eintauchrefraktometer S. 4.

III. Herstellung der Lösungen. S. 6.
1. Normaltemperatur S. 6. — 2. Brechungsquotienten (Brechungsindizes) S. 7. — 3. 1 %ige Lösungen S. 8. — 4. Gesättigte Lösungen S. 8.

IV. Analytische Methoden. S. 9.

V. Ergebnisse der Messungen (Bestimmungen der Löslichkeitsgleichgewichte, der Dichten und des Lichtbrechungsvermögens). S. 11.
1. Aluminiumkaliumsulfat S. 11. — 2. Bariumnitrat S. 12. — 3. Cadmiumsulfat S. 13. — 4. Cuprisulfat S. 13. — 5. Mercurichlorid S. 15. — 6. Kaliumbromid S. 16. — 7. Kaliumchlorid S. 17. — 8. Kaliumchlorat S. 18. — 9. Kaliumperchlorat S. 19. — 10. Kaliumchromat S. 20. — 11. Kaliumbichromat S. 21. — 12. Kaliumjodat S. 22. — 13. Kaliumpermanganat S. 23. — 14. Kaliumsulfat S. 24. — 15. Manganosulfat S. 25. — 16. Ammoniumoxalat S. 26. — 17. Natriumcarbonat S. 26. — 18. Natriumchlorid S. 28. — 19. Natriumoxalat S. 29. — 20. Natriumsulfat S. 30. — 21. Bleichlorid S. 30. — 22. Oxalsäure S. 32. — 23. Zusammenstellung von Dichte und Lichtbrechungsvermögen 1 %iger Lösungen: Silbernitrat, Kaliumjodid, Ferrosulfat, Kaliumcarbonat, Ammoniumsulfat, Natriumthiosulfat, Nickelsulfat S. 33.

VI. Beziehung zwischen Lichtbrechungsvermögen und Prozentgehalt. S. 33.

VII. Zusammenstellung der Ergebnisse über Löslichkeitsgleichgewichte. S. 36.

I. Einleitung.

Zu den charakteristischen, theoretisch und praktisch wichtigen Eigenschaften anorganischer und organischer Stoffe zählt ihre Löslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln. Unter diesen steht für die anorganischen Salze das Wasser an erster Stelle.

Die Ergebnisse zahlreicher Arbeiten über Löslichkeitsgleichgewichte zwischen Wasser und anorganischen Stoffen fanden eine systematische

[1]) Die Untersuchung wurde auf Veranlassung von Professor A. Thiel ausgeführt.

Zusammenstellung in dem klassischen Werke von Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen I. Bd., S. 632 ff. [1])

Für die Auswahl waren entscheidend:

1. wichtige Verbindungen,
2. neuere und genaue Bestimmungen.

Die Löslichkeitsdaten der einzelnen Verbindungen wurden vielfach für die gleiche Substanz bei den verschiedensten Temperaturen von mehr oder minder zahlreichen Autoren ermittelt. Nicht selten liegen für gleiche Konzentrationen und Temperaturen einander widersprechende oder offenbar fehlerhafte Werte vor. Als Gründe dafür mögen in Frage kommen: verschiedene und ungleichwertige analytische Methoden, abweichende Reinheitsgrade der Substanzen, Inkonstanz der Temperaturbedingungen und subjektive Fehlerquellen.

Oft mangelt es an zuverlässigen Angaben der Löslichkeit bei Zimmertemperaturen im Bereich von etwa 15 ° C bis 25 ° C.

Diese Tatsachen berechtigen zu einer Nachprüfung, bezw. Neubestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte, für deren vergleichende Betrachtung nur korrespondierende Temperaturen in Frage kommen können. Auch in dieser Hinsicht sind die vorliegendeu Daten unzulänglich. Der Wunsch, diese Lücke für eine Reihe wichtiger Substanzen, vorwiegend anorganischer Salze, auszufüllen, gab zu der vorliegenden Arbeit Anlass.

Zwecks Wahrung der Einheitlichkeit in den Löslichkeitsangaben sind bei Landolt-Börnstein die Daten ausgedrückt in Gewichtsprozenten des in Wasser gelösten Stoffes, also Gramm anhydrischer Substanz in 100 *g* Lösung (nicht 100 *g* Wasser). Eine beigefügte Umrechnungstabelle erleichtert es, aus den angeführten Daten für die Gewichts-Prozente Salz die Löslichkeitswerte, ausgedrückt in Gramm Salz auf 100 *g* Wasser, zu ermitteln.

Auch die Ergebnisse vorliegender Arbeit über Gleichgewichte zwischen Wasser und den gelösten Stoffen beziehen sich auf Gramm anhydrische Substanz in 100 *g* Lösung.

Die zur Ermittlung der Löslichkeitsgleichgewichte erforderlichen gesättigten wässrigen Lösungen wurden in Thermostaten hergestellt. Da lag es nahe, auch das spezifische Gewicht dieser Lösungen pyknometrisch festzustellen, um die Löslichkeit in Normalitäten angeben zu können.

[1]) 5. Aufl., Berlin 1923.

Ferner bot die Temperaturkonstanz der Thermostaten die Voraussetzung, mittels des bequem zu handhabenden Eintauchrefraktometers den Brechungsindex der gesättigten Lösungen zu bestimmen.

Aus noch darzulegenden Gründen wurden ausserdem sowohl die Dichten als auch die Brechungsexponenten von 1 %igen wässrigen Lösungen der zu untersuchenden Substanzen festgestellt.

II. Apparatur.

1. Thermostaten.

Zur Erreichung möglichst guter Temperaturkonstanz, soweit es für den vorliegenden Zweck erforderlich war, dienten für die drei in Frage kommenden Temperaturen ebensoviele Thermostaten aus Kupferblech von je 60 *l* Fassungsvermögen.

Ein Elektromotor hielt die horizontalen Achsen der in den Thermostaten angebrachten Schüttelvorrichtungen mit einer Geschwindigkeit von durchschnittlich 15 Umdrehungen in der Minute ständig in Bewegung. Zwei gegeneinander versetzte Schaufeln auf jeder Achse sorgten für eine ausreichende Durchmischung und dadurch für eine gleichmässige Temperatur der Badflüssigkeit (Wasser). Tauchsieder, die mit Elektro-Thermoregulatoren eingestellt wurden, ermöglichten eine Temperaturkonstanz von $\pm$ 0,02°.

2. Schüttelgefässe.

Die Herstellung gesättigter Lösungen erfolgte in ausgedämpften länglichen Flaschen aus Jenaer Glas von 3 *cm* Durchmesser und 20 *cm* Höhe mit einem Rauminhalt von etwa 125 *ccm*. Sorgfältig eingeschliffene Stopfen, Paraffindichtung und Gummikappen gewährleisteten einen zuverlässigen Verschluss gegenüber der Badflüssigkeit der Thermostaten. Mittels einer Haltevorrichtung liessen sich die Gefässe so in Ausbohrungen der rotierenden Achse befestigen, dass sich eine intensive, drehende Schüttelung der zu lösenden Salze um die Längsachse der Gefässe ermöglichte. Nach völliger Sättigung der Lösungen kamen ungelöste Salzteilchen zur Sedimentation durch Befestigung der Gefässe am inneren Rande der Thermostaten, wobei sie bis an den Stopfen in die Badflüssigkeit eintauchten.

Besondere Sorgfalt war bei der Entnahme der zu analysierenden Proben der gesättigten Lösungen geboten. Um ein Auskrystallisieren an der kälteren Pipettenwand zu verhindern, kam eine Pipette aus Jenaer Glas zur Verwendung, die von einem mit Wasser gefüllten und

durch Gummistopfen abgedichteten Glasmantel umgeben war. Diese Pipette wurde unter Verschluss der Auslauföffnung durch Einstellen in den Thermostaten auf die gleiche Temperatur gebracht wie die zu entnehmenden Analysenproben. Bei einigen leicht auskrystallisierenden Substanzen war es zweckmäßig, zumal bei der Entnahme mehrerer Proben nacheinander, die Pipette auf eine etwas höhere Temperatur zu bringen.

3. Pyknometer.

Die zunächst geplante Dichtebestimmung mit Hilfe der Mohrschen Waage liess sich unter Wahrung der Temperaturkonstanz nur sehr schwer durchführen und musste zu Gunsten der genaueren Pyknometermethode aufgegeben werden. Es wurde ein Sprengel-Ostwaldsches Pyknometer aus Jenaer Glas mit einem Fassungsvermögen von ca. 10 *ccm* benutzt. Zur Steigerung der Genauigkeit waren die beiden Schenkel aus Thermometercapillaren gefertigt, so dass in Anbetracht der Grösse des Pyknometers eine Genauigkeit der Messungen von $\pm$ 2 Einheiten der 4. Dezimale erreicht sein dürfte, bezogen auf den leeren Raum und auf Wasser von 4° C.

4. Eintauchrefraktometer.

Zum Messen des Brechungsindex der Lösungen diente das Eintauchrefraktometer der Firma Carl Zeiss, Jena. Die Messmethode beruht auf der Beobachtung der Grenzlinie der Totalreflexion in einem Fernrohre. Der im allgemeinen farbige Saum der Grenzlinie lässt sich durch Drehen eines eingebauten Kompensators zu einer farblosen, scharfen Trennungslinie zwischen Hell und Dunkel machen. Im Bereich der Prismen II — VI kam in den meisten Fällen eine scharfe Grenzlinie nur durch Anwendung von monochromatischem Licht zu Stande.

Als zweckmäßig erwies sich dafür das Natriumlicht. Die Lage der Grenzlinie zu einer Skala im Refraktometer stellt ein Maß dar für den Brechungsindex der Substanz. Mit Hilfe einer Mikrometertrommel lassen sich die Zehntel-Skalenteile genau ablesen, so dass bei sorgfältigem Beobachten die einzelnen Ablesungen um höchstens $\pm$ 0,1 Skalenteil voneinander abweichen. Dieser Wert entspricht im Mittel $\pm$ 3,7 Einheiten der 5. Dezimale von n_D. Mit Ausnahme der Interferometer übertrifft das Eintauchrefraktometer in der Genauigkeit seiner Angaben alle anderen Refraktometer für flüssige und feste Substanzen. An sich besteht die Möglichkeit, die Zehntel-Skalenteile schätzungsweise noch zu unterteilen. Doch da das Eintauchrefraktometer als ein technisches Messinstrument

gedacht ist, für dessen serienmäßige Konstruktion eine Fehlergrenze von 0,1 Skalenteil die Grundlage gleichmäßiger Herstellung abgibt, hat eine Unterteilung der Zehntel-Skalenteile keine Berechtigung. Das Eintauchrefraktometer umfasst mit seinen sechs auswechselbaren Prismen die Brechungsindizes n_D 1,3 2539 bis n_D = 1,4 9183.

Jedes Prisma wird von der Firma Carl Zeiss, Jena, soweit justiert, dass die Grenzlinie für die Enden des Messbereichs der jeweiligen Prismen wirklich innerhalb der Skala liegen. Es ist jedoch unbedingt geboten, vor Benutzung eines Prismas, bezw. nach jedem Auswechseln eine Prüfung der Justierung vorzunehmen. Die Notwendigkeit dieser Maßnahme liegt in der starken Fernrohrvergrösserung des Eintauchrefraktometers begründet, die jede kleine Winkeländerung in der Lage eines neu eingesetzten Prismas im Betrage ganzer Skalenteile in Erscheinung treten lässt. Diese Feinjustierung setzt ein gewisses Maß von Übung voraus.

Für die Justierung des Prismas I hat sich das destillierte Wasser unter Verwendung von Tageslicht oder gewöhnlichem künstlichem Licht durchaus bewährt. Das für Prisma I justierte Refraktometer zeigt bei 15 °C die Skalenteile 15,5, bei 20 °C 14,5 und bei 25 °C 13,25 für destilliertes Wasser an. Ein Abweichung von diesen Daten um mehr als 0,1 Skalenteil wird durch Lösen und Verstellen der Mikrometertrommel berichtigt. Die Justierung der Prismen II — VI ist insofern umständlicher, als destilliertes Wasser und gewöhnliches Licht ungeeignet sind. Als Lichtquelle dient eine durch Natriumcarbonat gelb gefärbte Bunsenbrennerflamme. Besondere Vorrichtungen im Refraktometer gestatten die Feinjustierung der Prismen II — IV mit einem besonderen Justierprisma aus Fluorit, der Prismen V und VI mit einem solchen aus Kronglas, dessen Brechungsindex spektrometrisch genau ermittelt und eingraviert ist.[1]) Ein möglichst kleines Tröpfchen von α-Monobromnaphthalin (n_D 20 ° etwa 1,657), das keinen wesentlich grösseren Durchmesser als 1 *mm* haben darf, nachdem es sich auf der Fläche des zu justierenden Prismas ausgebreitet hat, wird nach dem Auflegen des Justierprismas zu einem beide Prismen verbindenden Flüssigkeitskeil, der sich nie ganz beseitigen lässt. Der Immersionsflüssigkeitstropfen war gross genug, wenn er nach gutem Andrücken den Zwischenraum der Prismen eben ausfüllt. Ein etwa an der scharfen Kante des rechten Winkels am Justierprisma hervorquellender Flüssigkeitswulst stört den

[1]) Druckschrift der Firma Carl Zeiss Mess. 165, VI. Ausgabe Mess. 415 u. 376.

ungehinderten Eintritt der streifend einfallenden Lichtstrahlen und bedingt eine unscharfe oder falsch liegende Grenzlinie im Okular. Bei richtig getroffener Schichtdicke der Immersionsflüssigkeit beobachtet man durch eine Dreiecksseite des Justierprismas hindurch bunte Interferenzstreifen, die sogen. Kurven gleicher Dicke. Sie müssen gegebenenfalls durch Drücken auf das Justierprisma so gedreht werden, dass sie senkrecht zu der scharf polierten Eintrittskante des Lichtes am Justierprisma verlaufen. Dadurch macht man den unvermeidlichen Flüssigkeitskeil für die Justierung unschädlich.

Nach Möglichkeit nimmt man die Justierungen bei einer Temperatur von 20 ° C für die Prismen und den Justierraum vor, da diese Temperatur den spektrometrischen Messungen der Firma Zeiss zu Grunde liegt. Eine Abweichung dieser Bezugstemperatur um ± 3 ° C bedingt einen Fehler bei der Justierung von 0,1 Skalenteil. Bezüglich der technischen Maßnahmen bei der Justierung sei auf die von der Firma Carl Zeiss, Jena, veröffentlichten Druckschriften Mess. 165, 415 u. 376 verwiesen.

III. Herstellung der Lösungen.

1. Normaltemperatur.

Die Löslichkeit einer Substanz ist bedingt durch das Lösungsmittel, die Temperatur, und in besonderen Fällen durch die Korngrösse. Von wesentlich praktischer Bedeutung sind Löslichkeitswerte für Zimmertemperatur. Die Verschiedenheit der Temperaturen, für die Löslichkeitsbestimmungen durchgeführt wurden, lässt im Interesse vergleichbarer Angaben das Bedürfnis nach Festsetzung einer Bezugstemperatur erkennen.

Der Ausschuss für Einheiten und Formelgrössen (AEF) hat sich u. a. die Aufgabe gestellt, der Festlegung einer einheitlichen «Normaltemperatur» zur Durchführung zu verhelfen. Für die Wahl einer allgemein gültigen «Normaltemperatur» kamen nicht theoretische Momente, sondern ausschliesslich praktische Gründe zur Erwägung. Im Mai 1914 trat der AEF in Fachzeitschriften mit dem Vorschlag an die Öffentlichkeit, als Bezugstemperatur die von 20 ° C festzulegen. Da von keiner Seite Widerspruch erhoben wurde, beschloss der AEF am 26. 11. 1921 bezüglich der Normaltemperatur endgültig: «Die Eigenschaften von Stoffen und Systemen sind tunlichst bei einer bestimmten einheitlichen Temperatur zu messen oder für eine solche zu berechnen und anzugeben. Als Normaltemperatur ist + 20 ° C zu wählen, sofern

nicht besondere Gründe für die Wahl einer anderen Temperatur vorliegen . . . .»[1]).

An diesem Beschluss haben u. a. die Vertreter der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und der Reichsanstalt für Maß und Gewicht mitgewirkt.

Um den im allseitigen Interesse gefassten Beschluss in einem bescheidenen Teilgebiet zu verwirklichen, wurden die folgend erörterten Bestimmungen von Löslichkeit, Dichte und Lichtbrechungsvermögen für die Normaltemperatur 20 ° C ausgeführt. Ausserdem wurden auch für 15 ° C und 25 ° C die entsprechenden Werte ermittelt, so dass durch rechnerische oder graphische Inter- und Extrapolation weitere Daten im Bereich der sog. Zimmertemperatur sich bequem ergeben dürften.

Die zur Kontrolle der Temperaturen der Badflüssigkeit verwendeten Thermometer sind in $^1/_{10}$ Grade eingeteilt und wurden mit den Angaben eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Thermometers verglichen.

2. Brechungsquotienten (Brechungsindizes).

Die Brechungsquotienten (-indizes) zahlreicher wässriger Lösungen chemisch reiner Substanzen hat Bernhard Wagner[2]) in einem Tabellenwerk veröffentlicht. Diese mit dem Zeissschen Eintauchrefraktometer ermittelten Werte beziehen sich auf 17,5 ° C, eine Temperatur, die im Braugewerbe eine gewisse Rolle spielt. Wagner[3]) hält die Einführung einer «Normaltemperatur», und zwar der von 17,5 ° C für erwünscht. Wenn auch zuzugeben ist, dass die normale Zimmerwärme dieser Temperatur sehr nahe liegt, blieb dieser Vorschlag in weiteren Kreisen unbeachtet, bis der Ausschuss für Einheiten und Formelgrössen (AEF) 1921 20 ° C als «Normaltemperatur» empfahl.

Die Wagnerschen Tabellen sollen der Ermittlung des Prozentgehaltes dienen. Unter Prozent wird dabei «Gramm in 100 *ccm*» verstanden. Diese Bezeichnungsweise steht im Gegensatze zu der eingangs erörterten bei Landolt-Börnstein, wo Gewichts-Prozent identisch ist mit Gramm anhydrische Substanz in 100 *g* Lösung. Die Wagnerschen Tabellen enthalten nur solche Brechungsexponenten, die im Messbereich

[1]) Friedrich Auerbach, Ztschrft. f. angew. Chem. **35**, 114 (1922).

[2]) Tabellen zum Eintauchrefraktometer, Sondershausen 1907, Selbstverlag des Verfassers.

[3]) a. a. O. S. XI.

des Prismas I liegen mit den n_D-Werten 1,3 2539 bis 1,3 6640. Infolgedessen können hier bei manchen Substanzen nur Brechungsindizes für solche Konzentrationen der Lösungen in Frage kommen, die von der maximalen Löslichkeit, dem Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel und Bodenkörper, mehr oder weniger weit entfernt sind. Die folgend mitgeteilten Brechungsexponenten beziehen sich auf 1 %ige und gesättigte Lösungen bei 15°, 20° und 25° C; sie wurden mit den Prismen I—IV ermittelt.

Das Eintauchrefraktometer stellt ein ausgezeichnetes Hilfsmittel dar zur Feststellung des Löslichkeitsgleichgewichtes. Sobald dieses erreicht ist, ändert sich bei gleichbleibender Temperatur der Brechungsindex einer Lösung nicht mehr.

3. 1%ige Lösungen.

Wie bei Landolt-Börnstein sind die untersuchten Salze alphabetisch nach den Symbolen der Kationen geordnet. Anhangsweise werden einige Substanzen aufgeführt, für die vorläufig nur die Dichten und Brechungsindizes 1%iger Lösungen ermittelt wurden.

Die 1%igen Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass bei krystallwasserfreien Salzen 1 *g* getrocknetes Salz und 99 *g* Wasser auf der analytischen Waage möglichst genau zur Abwägung kamen. Bei krystallwasserhaltigen Substanzen wurde der einem Gramm Salz entsprechende Wassergehalt berücksichtigt.

4. Gesättigte Lösungen.

Für die Darstellung der gesättigten Lösungen kam stets ein reichlicher Überschuss an Salz in Ansatz, so dass auch nach vollständiger Sättigung eine genügende Menge an Bodenkörper zurückblieb. Die Schüttelgefässe wurden nie so weit gefüllt, dass nicht leicht eine gründliche Durchrührung möglich blieb. Als Lösungsmittel diente bis auf einige Ausnahmen das übliche destillierte Wasser, womit auch die Salze vor der Lösung von zufälligen Verunreinigungen durch dreimaliges schnelles Dekantieren befreit wurden. Es kamen ausschliesslich die reinsten im Handel erhältlichen Substanzen von Kahlbaum, Berlin, zur Verwendung. Von einem Umkrystallisieren zwecks eventueller weiterer Reinigung konnte daher Abstand genommen werden. Der Zustand der Sättigung wurde vorzugsweise von der Seite der Untersättigung erreicht. Parallelbestimmungen von der Seite der Übersättigung in einzelnen Fällen führten zu den gleichen Ergebnissen. Ein Einfluss

der Korngrösse auf den Lösungsvorgang konnte bei der hier verwendeten Methode nicht beobachtet werden.

Dieser Befund deckt sich mit Beobachtungen von G. A. Hulett[1]), wonach man den Einfluss der Korngrösse ausser acht lassen darf, wenn die Löslichkeit 2% und mehr beträgt.

Die Auflösungsgeschwindigkeit und der Zeitraum, innerhalb dessen die Sättigung erreicht wird, sind bei den einzelnen Salzen an sich verschieden und hängen ausserdem von der Temperatur, der Rührgeschwindigkeit und der Korngrösse ab. Um mit Sicherheit das Löslichkeitsgleichgewicht herzustellen, wurden die Salze durchschnittlich etwa 10 Stunden geschüttelt. Es sei zugegeben, dass dieses Zeitmaß, von traditionellen Vorstellungen beeinflusst, die zur Sättigung notwendige Zeit in manchen Fällen beträchtlich überschreitet. Doch bei genügend langem Absetzen und reichlich vorhandenem Bodenkörper ist selbst ein übertriebenes Schütteln belanglos.

Dem eigentlichen Lösungsvorgang bis zur molekulardispersen Verteilung geht bei dem hier angewandten Verfahren eine Zertrümmerung grösserer Krystalle zu kleineren und kleinsten parallel, die teilweise als Suspensionen in der gesättigten Lösung das Tyndall-Phänomen bedingen. Infolgedessen erwies sich ein längeres Sedimentieren als unbedingt notwendig, bevor die Brechungsindizes ermittelt werden konnten und einwandfreies Analysenmaterial vorlag. Bei einzelnen Salzen, z. B. $HgCl_2$, K_2CrO_4, $NiSO_4$, wurde die Sedimentation bis zu 14 Tagen ausgedehnt. Die Filtration der Lösungen unmittelbar nach dem Schütteln durch Jenaer Glasfiltergerät mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 4—5 μ ergab keine klare Lösung.

Wahrscheinlich sind die Abweichungen mancher Daten über Löslichkeitsgleichgewichte auf Grund an sich sorgfältiger Analysen in der Vernachlässigung des Absetzens zu suchen.

IV. Analytische Methoden.

Das idealste analytische Verfahren zur Bestimmung der Löslichkeitsgleichgewichte absolut reiner Substanzen ist die restlose Entfernung des Lösungsmittels. Das Gewicht des ermittelten Trockenrückstandes, bezogen auf die Gewichtseinheit der gesättigten Lösung, ergibt die Maßzahl der Löslichkeit. Dieses Verfahren verbietet sich bei solchen Substanzen, die beim Eindampfen ihrer Lösungen zur Trockne sich zersetzen oder

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. **47**, 357 (1904).

verflüchtigen. In solchen Fällen kommen nur chemische Methoden in Frage auf Grund geeigneter Bestimmungs- und Wägeformen.

Die gewichts- und maßanalytischen Bestimmungen kamen nach den bewährten Angaben von F. P. Treadwell[1]) zur Ausführung.

Die folgenden tabellarischen Übersichten der Löslichkeitsbestimmungen geben an:

1. Die Temperatur, für die das Löslichkeitsgleichgewicht hergestellt wurde,
2. die Art des Bodenkörpers unter der gesättigten Lösung,
3. das Gewicht der zu den Analysen entnommenen Proben,
4. die Bestimmungsform der Analysen, mit Ausnahme der maßanalytischen,
5. die Gewichte der anhydrischen Stoffe in 100 *g* gesättigter Lösung
   a) Einzelwerte der Analysen,
   b) Mittelwerte,
6. die Löslichkeit in Molekular-Normalitäten für die Mittelwerte.

Genauigkeit.

Nach Landolt-Börnstein[2]) ist im allgemeinen eine Löslichkeitsbestimmung als recht genau anzusehen, wenn sie nur um 1% vom wahren Wert abweicht. Bei den vorliegenden Bestimmungen wurde eine wesentlich höhere Genauigkeit angestrebt und auch mehr oder weniger erreicht, wie aus den Einzelwerten ersichtlich ist. Da für die Feststellung des Mittelwertes im allgemeinen nur drei Einzelwerte als Unterlage dienen, erschien für die Mittelwerte eine Abrundung angezeigt, derart, dass die vorletzte Stelle noch als sicher anzusehen ist. Die Angaben für die Molekular-Normalität erfuhren ebenfalls eine sinngemäße Abrundung.

Die zur Analyse verwendeten Proben der gesättigten Lösungen wurden den im Thermostaten stehenden Schüttelgefässen mittels einer Pipette entnommen, in Wägegläschen aus Jenaer Glas, Platin- oder Porzellantiegeln unter Abschluss von der Aussenluft gewogen.

---

[1]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl. (1923).

[2]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., I. Bd., S. 633 (1923).

V. Ergebnisse der Messungen.

(Bestimmungen der Löslichkeitsgleichgewichte, der Dichten und des Lichtbrechungsvermögens.)

AlK $(SO_4)_2$ [1]) *Aluminiumkaliumsulfat (Kaliumalaun).*

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:

Eindampfen der gesättigten Lösung und Trocknen des Rückstandes im Sandbad bei 250° C (F. Krafft)[2]).

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* ges. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz: Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
15	$AlK(SO_4)_2$-Hydrat		$AlK(SO_4)_2$ =			
	m. 12 aq.	16,0721	0,7747	4,8201		
„	„	5,7638	0,2779	4,8214	$4{,}82_1$	0,195
„	„	5,3626	0,2585	4,8204		
20	„	11,3363	0,6435	5,6765		
„	„	6,0159	0,3415	5,6766	$5{,}67_7$	0.231
„	„	6,3196	0,3588	5,6775		
25	„	11,2187	0,7421	6,6149		
„	„	5,9491	0,3938	6,6194	$6{,}61_6$	0,272
„	„	5,7217	0,3784	6,6135		

Aluminiumkaliumsulfat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Prisma I.

Temp. °	1%ige Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Gesättigte Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0089	20,4	1,3 3528	1,0458	38,7	1,3 4226
20	1,0078	19,3	3486	1,0527	41,4	4328
25	1,0066	18,1	3439	1,0605	44,6	4448

[1]) Die Reihenfolge der Kationen entspricht der Darstellung in Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen I. Bd. S. 632 ff., während es sonst üblich ist, bei der Anordnung der die Molekel zusammensetzenden Atome das elektropositivste Kation der Elektrolyte an die erste Stelle zu setzen.

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 4774 (1907).

$Ba(NO_3)_2$ *Bariumnitrat.*

a) Löslichkeitsbestimmung.

Bariumnitrat zählt zu den Salzen, die verhältnismäßig langsam sedimentieren.

Analytisches Verfahren:

1. Bestimmung als Bariumchromat.

Die neutrale Bariumnitratlösung wurde nach Verdünnen und Zusatz von 4—6 Tropfen Essigsäure zum Sieden gebracht und mit überschüssigem Ammonchromat gefällt; der Niederschlag wurde nach Auswaschen mit heissem Wasser getrocknet und im elektrischen Ofen schwach geglüht.

2. Bestimmung als Bariumsulfat.

Die schwach salzsaure Lösung wurde zum Sieden erhitzt und mit verdünnter heisser Schwefelsäure im Überschuss gefällt.

Temp. 0	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz: Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
			$BaCrO_4$ =			
15	$Ba(NO_3)_2$	5,9204	0,4172	7,2693		
„	„	6,1815	0,4354	7,2660	$7,27_1$	0,295
„	„	5,8701	0,4142	7,2788		
20	„	6,3757	0,5113	8,2728		
„	„	5,8777	0,4704	8,2558	$8,26_8$	0,338
„	„	6,4588	0,5182	8,2766		
25	„	6,0984	0,5479	9,2678		
„	„	6,2605	0,5643	9,2982	$9,27_9$	0,382
			$BaSO_4$ =			
„	„	6,0103	0,4978	9,2720		

Bariumnitrat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Prisma I.

Temp. 0	1%ige Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Gesättigte Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0074	18,5	1,3 3455	1,0616	37,8	1,3 4192
20	1,0065	17,5	1,3 3416	1,0691	39,6	1,3 4260
25	1,0052	16,3	1,3 3370	1,0768	41,4	1,3 4328

$CdSO_4$ Cadmiumsulfat.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:

1. Elektrolyse nach Angaben von F. P. Treadwell [1]).
2. Eindampfen der gesättigten Lösung und Trocknen des Rückstandes im elektrischen Ofen bei dunkler Rotglut.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz: Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
15	$CdSO_4$-Hydrat m. 8/3 aq.	2,9666	Cd = 0,6904 $CdSO_4$=	43,170		
„	„	8,7367	3,7724	43,179	43,17$_6$	3,346
„	„	13,7861	5,9526	43,179		
20	„	12,6968	5,5106	43,401		
„	„	11,1465	4,8404	43,425	43,4$_2$	3,36$_7$
„	„	7,5142	3,2641	43,439		
25	„	8,3593	3,6465	43,622		
„	„	3,4688	1,5134	43,628	43,6$_2$	3,38$_6$
„	„	8,4972	3,7047	43,599		

Cadmiumsulfat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.
Brechungsindizes.

Temp. °	1 %ige Lösung (Prisma I) Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Gesättigte Lösung (Prisma III) Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0090	19,2	1,3 3482	1,6159	51,3	1,4 0999
20	1,0080	18,2	3443	1,6165	49,5	0952
25	1,0068	16,9	3393	1,6186	48,3	0920

$CuSO_4$ Cuprisulfat.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Die durch das Schütteln entstehenden kleinen Kryställchen, die in der gesättigten Lösung schweben, werden beim Kupfersulfat in kurzer Zeit zu Gunsten der grösseren Bodenkörperkrystalle aufgezehrt, so dass sich die gesättigte Lösung schnell klärt.

[1]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II., 11. Aufl., S. 156 (1923).

Analytisches Verfahren:

Als genaueste Methode wurde die elektrolytische Bestimmung aus schwefelsaurer Lösung gewählt mit einer Klemmenspannung von 2 Volt. Um eine restlose Abscheidung in der Kälte zu erzielen, wurde bei der angewandten Substanzmenge 12—15 Stunden elektrolysiert. Nach dieser Zeit eingeleiteter Schwefelwasserstoff ergab keine Fällung. Die Platin-Netzelektroden wurden nach Abspülen mit destilliertem Wasser in Alkohol getaucht und im Luftbad bei 100° kurz getrocknet.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz: Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
15	$CuSO_4$-Hydrat		Cu =			
	m. 5 aq.	6,1445	0,3950	16,144		
„	„	6,7431	0,4325	16,107	$16,1_2$	$1,19_6$
„	„	6,4305	0,4128	16,121		
20	„	5,8216	0,4009	17,294		
„	„	6,4398	0,4436	17,298		
„	„	6,5032	0,4480	17,300	$17,3_0$	$1,29_7$
„	„	6,6919	0,4611	17,304		
25	„	5,9310	0,4365	18,482		
„	„	6,6643	0,4904	18,480		
„	„	6,0716	0,4474	18,505	$18,4_9$	$1,40_3$
„	„	6,8051	0,5015	18,507		

Cuprisulfat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.
Brechungsindizes.

Temp. °	Spez. Gewicht	Prisma	Skalenteil	n_D
		1%ige Lösung		
15	1,0096	I	20,5	1,3 3532
20	1,0086	I	19,5	3494
25	1,0074	I	18,2	3443

Temp. °	Spez. Gewicht	Prisma	Skalenteil	n_D
		Gesättigte Lösung		
15	1,1839	I[1])	102,25	1,3 6544
„	„	II[1])	— 1,8	6545
20	1,1965	II	+ 3,8	6727
25	1,2111	II	+ 10,0	6927

$HgCl_2$ Mercurichlorid.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Bei der Lösung von $HgCl_2$ durch drehendes Schütteln bilden sich in hohem Maße äusserst feine Kryställchen, die in der gesättigten Lösung erst nach etwa 14 Tagen vollständig zum Absetzen kommen.

Analytisches Verfahren:

Bestimmung als Sulfid durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd, um die Abscheidung von Schwefel zu verhindern. Nach dem Absetzen wurde der Niederschlag durch einen Jenaer Glasfiltertiegel filtriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 105—110° gewogen.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz: Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
			HgS =			
15	$HgCl_2$	5,6870	0,2645	5,4265		
„	„	6,1142	0,2844	5,4270	$5,42_6$	0,209
„	„	6,1819	0,2874	5,4243		
20	„	5,7069	0,3016	6,1660		
„	„	5,6367	0,2977	6,1621	$6,16_7$	0,239
„	„	5,7284	0,3030	6,1713		
25	„	5,8700	0,3424	6,8055		
„	„	5,8259	0,3400	6,8097	$6,80_6$	0,265
„	„	5,7355	0,3344	6,8025		

[1]) Der Brechungsexponent einer bei 15° gesättigten Lösung lässt sich infolge des Übergreifens der Messbereiche der Prismen sowohl mit Prisma I als auch mit Prisma II ermitteln. Eine möglichst gute Übereinstimmung der mit den beiden verschiedenen Prismen bestimmten n_D-Werte liefert ein Kriterium für die exakte Feinjustierung. Mit Hilfe der bei 15° gesättigten $CuSO_4$-Lösung lässt sich ohne Justierprisma die Feinjustierung des Prismas II bei Tageslicht oder gewöhnlichem künstlichem Lichte durchführen.

Mercurichlorid.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen. Brechungsindizes.

Prisma I.

Temp. °	1 %ige Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Gesättigte Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0075	17,8	1,3 3427	1,0457	28,2	1,3 3828
20	1,0065	16,8	3389	1,0518	28,9	3854
25	1,0054	15,5	3339	1,0560	29,3	3872

KBr Kaliumbromid.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:

1. Bestimmung als Bromsilber analog wie beim Kaliumchlorid, vergl. S. 17.
2. Eindunsten und Bestimmung als Kaliumbromid: das Salz ist ohne Zersetzung schmelzbar und nicht hygroskopisch.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung g	Bestimmungsform	100 g gesättigt. Lösung enthalten g anhydr. Salz: Einzelwerte g	Mittelwert g	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
			AgBr =			
15	KBr	2,4579	1,4965	38,587		
„	„	1,8344	1,1169	38,587	$38,5_9$	$4,40_9$
			KBr =			
„	„	6,0430	2,3324	38,597		
			AgBr =			
20	„	2,3999	1,5041	39,720		
„	„	3,2323	2,0271	39,745	$39,7_3$	$4,57_3$
			KBr =			
„	„	7,3289	2,9103	39,710		
			AgBr =			
25	„	2,6891	1,7269	40,699		
„	„	2,9470	1,8939	40,729	$40,7_1$	$4,71_8$
			KBr =			
„	„	2,5544	1,0399	40,710		

Kaliumbromid.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Temp. °	1%ige Lösung (Prisma I) Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Gesättigte Lösung (Prisma II) Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0063	18,7	1,3 3462	1,3597	76,6[1])	1,3 8989
20	1,0054	17,6	3420	1,3701	80,9	9115
25	1,0042	16,3	3370	1,3794	84,5	9221

KCl Kaliumchlorid.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
			AgCl =			
15	KCl	1,7446	0,8291	24,720		
„	„	2,6640	1,2674	24,747	$24{,}7_3$	$3{,}87_9$
			KCl =			
„	„	6,3867	1,5784	24,714		
			AgCl =			
20	„	2,2880	1,1250	25,576		
„	„	2,5177	1,2380	25,578	$25{,}5_8$	$4{,}02_8$
„	„	2,8022	1,3790	25,598		
			AgCl =			
25	„	1,6789	0,8537	26,450		
„	„	2,6804	1,3631	26,453		
			KCl =		$26{,}4_6$	$4{,}18_0$
„	„	3,4117	0,9024	26,450		
„	„	4,3315	1,1465	26,469		

Analytisches Verfahren:

1. Bestimmung als Chlorsilber.

Zu der in der Kälte mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung wurde unter dauerndem Rühren Silbernitratlösung gegeben, bis keine weitere Fällung erkennbar war und der Niederschlag sich zusammenballte. Nach dem Erhitzen zum Sieden und Absetzen des Nieder-

[1]) Scharfe Grenzlinie ergibt sich nur bei Verwendung von Na-Licht.

schlages im Dunkeln wurde durch einen Jenaer Glasfiltertiegel filtriert, mit kaltem salpetersäurehaltigem Wasser und zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen, zunächst bei 100° und dann bei 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

2. Eindunsten und Bestimmung als Kaliumchlorid.

Kaliumchlorid.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Temp. °	1%ige Lösung (Prisma I) Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Gesättigte Lösung (Prisma II) Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0055	19,1	1,3 3478	1,1696	5,9	1,3 6796
20	1,0045	18,1	3439	1,1739	7,7	6853
25	1,0033	16,7	3385	1,1780	9,2	6901

$KClO_3$ Kaliumchlorat.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:

1. Eindunsten und Trocknen des Rückstandes bei 110°.
2. Verwandlung des Chlorats in Chlorid durch Eindampfen mit Salzsäure (1 : 3), Verdampfen zur Trockne, Erhitzen über freier Flamme bis zum Aufhören der Dekrepitation.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
			$KClO_3$ =			
15	$KClO_3$	5,5785	0,3201	5,7381	5,73₉	0,485
„	„	5,7048	0,3274	5,7390		
20	„	5,8386	0,3966	6,7927		
„	„	5,7104	0,3881	6,7963	6,79₃	0,578
„	„	5,6710	0,3851	6,7907		
25	„	5,5905	0,4475	8,0046		
„	„	5,5362	0,4432	8,0055		
„	„	5,8499	0,4687	8,0120	7,99₉	0,684
			KCl =			
„	„	5,6460	0,2739	7,9742		

Kaliumchlorat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Prisma I.

Temp. °	1%ige Lösung			Gesättigte Lösung		
	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0055	17,7	1,3 3424	1,0363	28,3	1,3 3831
20	1,0045	16,6	3381	1,0420	29,4	3873
25	1,0033	15,4	3335	1,0484	30,4	3911

$KClO_4$ Kaliumperchlorat.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:

Die gesättigte $KClO_4$-Lösung wurde eingedampft und der Rückstand nach dem Trocknen bei 130° gewogen.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung	Bestimmungsform	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz		Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
				Einzelwerte	Mittelwert	
		g	*g*	*g*	*g*	
			$KClO_4$ =			
15	$KClO_4$	6,0010	0,0801	1,3348		
„	„	5,3655	0,0714	1,3307	$1,33_3$	0,097
„	„	5,4696	0,0730	1,3346		
20	„	5,2809	0,0869	1,6455		
„	„	5,4343	0,0894	1,6451	$1,64_7$	0,120
„	„	5,3984	0,0891	1,6505		
25	„	6,3010	0,1277	2,0267		
„	„	6,1059	0,1239	2,0292	$2,02_9$	0,148
„	„	5,7991	0,1178	2,0313		

Kaliumperchlorat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Prisma I.

Temp. °	1%ige Lösung			Gesättigte Lösung		
	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0055	17,1	1,3 3401	1,0076	17,6	1,3 3420
20	1,0045	16,1	3362	1,0085	17,1	3401
25	1,0032	14,7	3308	1,0096	16,5	3378

K_2CrO_4 Kaliumchromat.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Die nach dem hier gewählten Verfahren hergestellten gesättigten Lösungen sind durch feinste Kryställchen aussergewöhnlich stark getrübt, so dass zum Absetzen besonders lange Zeit erforderlich ist.

Analytisches Verfahren:

1. Eindampfen und Trocknen des Rückstandes bei 125°.
2. Fällen mit Bariumacetat und Bestimmung als Bariumchromat.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz: Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
			K_2CrO_4 =			
15	K_2CrO_4	7,7618	2,9845	38,451		
„	„	8,6289	3,3248	38,531		
			$BaCrO_4$ =		38,4$_9$	2,72$_5$
„	„	1,8653	0,9368	38,491		
			K_2CrO_4 =			
20	„	7,5803	2,9529	38,955		
„	„	7,6337	2,9727	38,942	38,9$_4$	2,76$_4$
„	„	7,6028	2,9584	38,912		
25	„	10,9991	4,3295	39,362		
„	„	10,7900	4,2451	39,344	39,3$_8$	2,79$_9$
„	„	7,3072	2,8815	39,434		

Kaliumchromat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.
Brechungsindizes.

Temp. °	1%ige Lösung (Prisma I) Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Gesättigte Lösung (Prisma IV) Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0071	21,1	1,3 3555	1,3749	42,0[1])	1,4 3267
20	1,0061	20,0	3513	1,3785	42,3	3276
25	1,0049	18,7	3462	1,3805	42,7	3283

$K_2Cr_2O_7$ Kaliumbichromat.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung g	Bestimmungsform g	100 g gesättigt. Lösung enthalten g anhydr. Salz: Einzelwerte g	Mittelwerte g	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
			$K_2Cr_2O_7$=			
15	$K_2Cr_2O_7$	5,5876	0,4968	8,8910		
„	„	5,9127	0,5256	8,8894	$8,89_3$	0,321
„	„	5,6704	0,5046	8,8990		
			$K_2Cr_2O_7$=			
20	„	6,0763	0,6576	10,822		
„	„	6,0228	0,6521	10,827	$10,82_2$	0,396
„	„	6,0175	0,6509	10,817		
25	„	6,1869	0,8029	12,978		
„	„	5,7957	0,7532	12,996	$12,9_8$	0,482
„	„	6,0834[2])	0,7895	12,978		
			$BaCrO_4$=			
„	„	6,0834[2])	1,3642	13,019		
„	„	5,5289	1,2396	13,016		

[1]) Nur bei Anwendung von monochromatischem Licht (Na-Licht) erscheint im Okular des Refraktometers eine scharfe Grenzlinie zwischen Hell und Dunkel.

[2]) Die gleiche Substanz wurde nach dem Trocknen wieder gelöst und als Bariumchromat bestimmt. Die durch Wägung des Trockenrückstandes ermittelten Werte verdienen gegenüber den etwas höheren durch Fällungsanalyse gewonnenen den Vorzug.

Analytisches Verfahren:

1. Eindunsten einer gewogenen Probe und Trocknen bei 130°.
2. Bestimmung des Chroms als Bariumchromat.

Die neutrale Lösung wurde bei Siedehitze tropfenweise mit einer Lösung von Bariumacetat gefällt, durch einen Porzellan-Filtriertiegel filtriert, der Niederschlag mit verdünntem Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen schwach geglüht.

Kaliumbichromat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Prisma I.

Temp. °	1%ige Lösung			Gesättigte Lösung		
	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0062	20,3	1,3 3524	1,0635	60,2[1])	1,3 5028
20	1,0052	19,2	3482	1,0768	68,8	5345
25	1,0040	18,0	3435	1,0916	78,2	5685

KJO_3 Kaliumjodat.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:

Die Beständigkeit des Kaliumjodats gestattet das Eindampfen der gesättigten Lösungen und ein Trocknen des Rückstandes bei 130°.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz		Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
				Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	
			KJO_3 =			
15	KJO_3	6,4116	0,4289	6,6894		
„	„	8,3517	0,5579	6,6802	$6,68_1$	0,331
„	„	20,3974	1,3631	6,6827		
20	„	7,2494	0,5420	7,4765		
„	„	6,8693	0,5140	7,4825	$7,47_8$	0,372
„	„	20,8110	1,5557	7,4755		
25	„	7,9665	0,6643	8,3386		
„	„	7,8183	0,6524	8,3445	$8,34_3$	0,417
„	„	21,3331	1,7803	8,3452		

[1]) Scharfe Trennungslinie nur bei Anwendung von monochromatischem Licht

Kaliumjodat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Prisma I.

Temp. °	1 %ige Lösung			Gesättigte Lösung		
	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0077	18,7	1,3 3462	1,0584	37,9	1,3 4195
20	1,0067	17,7	3424	1,0643	39,3	4248
25	1,0055	16,4	3374	1,0708	40,8	4305

$KMnO_4$ Kaliumpermanganat.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:

10—15 *g* der gesättigten Lösung wurden mit destilliertem Wasser auf 200 *ccm* verdünnt; mit etwa 40—50 *ccm* davon wurden unter Benutzung geeichter Büretten gewogene Mengen Natriumoxalat (Sörensen) titriert.

Temp. °	Bodenkörper	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz		Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
		Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	
15	$KMnO_4$	4,9953		
„	„	4,9964	$4{,}99_7$	0,327
„	„	4,9996		
20	„	5,9537		
„	„	5,9426	$5{,}94_6$	0,391
„	„	5,9426		
25	„	7,0720		
„	„	7,0820	$7{,}07_9$	0,469
„	„	7,0820		

Kaliumpermanganat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Temp.	1%ige Lösung (Prisma)			Gesättigte Lösung (Prisma)		
	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
0						
15	1,0060	—[1]	—[1]	1,0342	—	—
20	1,0051	—	—	1,0397	—	—
25	1,0038	—	—	1,0461	—	—

K_2SO_4 Kaliumsulfat.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:

Die gesättigte Lösung wurde in gewogenen Platintiegeln auf dem Wasserbad verdampft, der scharf getrocknete Rückstand unter Zusatz von etwas Ammoncarbonat langsam steigend bis zur Rotglut erhitzt.

Temp.	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung	Bestimmungsform	100 *g* ges. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz		Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
				Einzelwerte	Mittelwert	
0		*g*	*g*	*g*	*g*	
			K_2SO_4 =			
15	K_2SO_4	6,1348	0,5649	9,2080		
„	„	6,1143	0,5637	9,2194	9.2_1	0.56_8
„	„	9,0613	0,8333	9,1962		
„	„	7,3652	0,6784	9,2110		
20	„	9,7000	0,9609	9,9063		
„	„	6,4182	0,6348	9,8908	9.9_1	0.61_4
„	„	6,4630	0,6418	9,9305		
„	„	6,3517	0,6291	9,9045		
25	„	10,1015	1,0792	10,684		
„	„	9,8609	1.0546	10,695	10.6_9	0.66_9
„	„	6,1521	0,6575	10,688		

[1]) Schon die 1%ige Lösung ist zu tief gefärbt, als dass bei Tageslicht oder Na-Licht eine Feststellung der Brechungsindizes möglich wäre.

Kaliumsulfat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Prisma I.

Temp. °	1%ige Lösung			Gesättigte Lösung		
	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0075	18,8	1,3 3466	1,0757	45,2	1,3 4470
20	1,0064	17,7	3424	1,0807	46,2	4507
25	1,0052	16,4	3374	1,0853	47,0	4537

$MnSO_4$ Manganosulfat.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:

Eindampfen der gesättigten Lösungen und Erhitzen des Trockenrückstandes im elektrischen Ofen bei 450—500°.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz: Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichk. in Molekularnormalität für Mittelwert
15	$MnSO_4$-Hydrat		$MnSO_4$=			
	m. 5 aq.	7,9248	2,9984	37,836		
„	„	7,5948	2,8747	37,850	$37,8_5$	$3,70_3$
„	„	7,7899	2,9198	37,867		
20	„	7,7662	2,9978	38,600		
„	„	6,2743	2,4211	38,588	$38,5_9$	$3,80_0$
„	„	3,9722	1,5329	38,591		
25	„	8,2738	3,2729	39,557		
„	„	6,9567	2,7518	39,555	$39,55_4$	$3,92_7$
„	„	5,9962	2,3715	39,550		

Manganosulfat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Temp. °	1%ige Lösung (Prisma I)			Gesättigte Lösung (Prisma III)		
	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0099	20,6	1,3 3536	1,4772	55,9	1,4 1120
20	1,0089	19,6	3498	1,4866	60,3	1235
25	1,0077	18,4	3451	1,4993	68,7	1453

$(NH_4)_2C_2O_4$ *Ammoniumoxalat.*

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:
Titration mit $KMnO_4$.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz: Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
15	$(NH_4)_2C_2O_4$-Hydrat m. 1 aq.	4,8146	3,6591	$3,659_5$	0,300
„	„	5,1900	3,6598		
20	„	3,7920	4,2501	$4,24_6$	0,349
„	„	3,5699	4,2422		
25	„	5,2007	4,9928	$4,99_6$	0,411
„	„	5,2184	4,9993		

Ammoniumoxalat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.
Brechungsindizes.
Prisma I.

Temp. °	1%ige Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Gesättigte Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0042	20,6	1,3 3536	1,0169	33,8	1,3 4040
20	1,0032	19,5	3494	1,0188	35,6	4109
25	1,0019	18,2	3443	1,0209	37,7	4188

Na_2CO_3 *Natriumcarbonat.*

a) Löslichkeitsbestimmung.

Bei der Herstellung einer gesättigten Lösung aus wasserfreiem Natriumcarbonat entsteht zunächst das instabile Hydrat mit 7 aq., das eine höhere Löslichkeit aufweist als das stabile Hydrat mit 10 aq. Durch Impfen mit krystallwasserhaltigem Natriumcarbonat 10 aq. tritt eine schnelle Umwandlung der Lösung des instabilen in eine solche des stabilen Hydrats ein. Zweckmäßiger erreicht man das Löslichkeits-

gleichgewicht des Hydrats m. 10 aq., indem man von dem krystallwasserhaltigen Natriumcarbonat m. 10 aq. ausgeht.

Analytisches Verfahren:

Von der sehr bequemen Titration wurde Abstand genommen, weil die Bestimmung des Trockenrückstandes grössere Mengen von Analysensubstanz zulässt, wodurch die Wägefehler verhältnismäßig klein bleiben und die Analysenresultate entsprechend genauer werden. Nach vorsichtigem Eindunsten in Platintiegeln wurde der Rückstand im Sandbad auf 270—300° erhitzt, wie bei der Darstellung von Urtitersubstanz.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigte Lösung enthalten *g* anhydr. Salz: Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
			Na_2CO_3 anh.			
15	Na_2CO_3 Hydrat m. 10 aq.	6,8713	0,9774	14,224	$14,22_6$	1,545
„	„	5,9764	0,8504	14,229		
„	„	5,0638	0,7203	14,225		
20	„	9,4362	1,7009	18,025	$18,0_2$	$2,03_0$
„	„	5,3927	0,9716	18,017		
„	„	5,8171	1,0477	18,011		
25	„	9,0456	2,0392	22,544	$22,5_5$	$2,64_1$
„	„	9,7317	2,1948	22,553		
„	„	6,9217	1,5611	22,554		

Natriumcarbonat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Temp. °	1%ige Lösung: Spez. Gewicht	Prisma	Skalenteil	n_D	Gesättigte Lösung: Spez. Gewicht	Prisma	Skalenteil	n_D
15	1,0097	I	21,5	1,3 3571	1,1515	I	98,8	1,3 6422
20	1,0087	I	20,4	3528	1,1941	II	16,2	7126
25	1,0074	I	19,2	3482	1,2416	II	43,0	7973

NaCl Natriumchlorid.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:

1. Bestimmung als NaCl durch Eindampfen.
2. Bestimmung als AgCl.

Temp.	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung	Bestimmungsform	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz		Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
°		*g*	*g*	Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	
			NaCl =			
15	NaCl	6,4456	1,6983	26,348		
			AgCl =		26,34$_3$	5,418
„	„	5,0155	3,2401	26,348		
„	„	5,3655	3,4642	26,332		
			NaCl =			
20	„	6,8737	1,8151	26,406		
			AgCl =		26,40$_3$	5,420
„	„	6,9198	4,4788	26,400		
„	„	6,5110	4,2152	26,404		
			NaCl =			
25	„	5,6246	1,4896	26,484		
„	„	5,2372	1,3852	26,450		
„	„	5,0700	1,3441	26,511	26,4$_7$	5,42$_4$
			AgCl =			
„	„	2,4828	1,6117	26,475		
„	„	3,0327	1,9662	26,442		

Natriumchlorid.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen. Brechungsindizes.

Temp.	1%ige Lösung (Prisma I)			Gesättigte Lösung (Prisma II)		
°	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0064	20,2	1,3 3521	1,2024	47,1[1])	1,3 8099
20	1,0054	19,1	3478	1,2001	45,1	8038
25	1,0041	17,8	3427	1,1979	42,7	7964

[1]) Bei Tageslicht lässt sich durch Drehen des Kompensators die Dispersion nicht völlig beseitigen, so dass die Grenzlinie unscharf bleibt.

$Na_2C_2O_4$ Natriumoxalat.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Die beim drehenden Schütteln nach Erreichung des Löslichkeitsgleichgewichtes ungelöst bleibenden Krystalle des Natriumoxalates setzen sich aussergewöhnlich schnell als Bodenkörper ab.

Analytisches Verfahren:

1. Titration mit $KMnO_4$-Lösung.
2. Eindunsten der gesättigten Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 110°.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz: Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
			$Na_2C_2O_4$=			
15	$Na_2C_2O_4$	27,2081	0,8507	3,1266		
„	„	7,4331	0,2321	3,1226	$3,12_5$	0,239
„	„	7,8667[1])	0,2457	3,1234		
„	„	7,8667[1])	titriert	3,1271		
20	„	5,9614	„	3,3058		
„	„	5,5204	„	3,3009	$3,30_2$	0,253
„	„	5,7441	„	3,3000		
25	„	5,2413	„	3,4779		
„	„	4,9170	„	3,4758	$3,47_5$	0,266
„	„	5,5448	„	3,4725		

Natriumoxalat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Prisma I.

Temp. °	1%ige Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Gesättigte Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0076	20,1	1,3 3517	1,0253	30,0	1,3 3896
20	1,0065	19,1	3478	1,0255	29,5	3877
25	1,0053	17,7	3424	1,0254	28,8	3850

[1]) Die gleiche Substanz wurde nach dem Trocknen und Wägen erneut gelöst und titriert.

Na_2SO_4 Natriumsulfat.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:

Entwässern der gesättigten Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 130°. Ein Verknistern wie beim K_2SO_4 findet nicht statt.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Salz: Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
			Na_2SO_4 =			
15	Na_2SO_4 Hydrat m. 10 aq.	16,8186	1,9552	11,625	$11,6_2$	0,907
„	„	8,6109	1,0011	11,626		
„	„	7,2030	0,8364	11,612		
20	„	9,3415	1,4965	16,020	16,02	1,297
„	„	5,5784	0,8936	16,019		
„	„	19,3257	3,0952	16,016		
25	„	6,3093	1,3711	21,732	$21,73_2$	1,846
„	„	20,0002	4,3473	21,737		
„	„	13,3523	2,9010	21,727		

Natriumsulfat.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Prisma I.

Temp. °	1%ige Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Gesättigte Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0086	19,7	1,3 3501	1,1083	61,5	1,3 5077
20	1,0076	18,7	3462	1,1501	77,1	5646
25	1,0063	17,4	3412	1,2066	97,6	6380

$PbCl_2$ Bleichlorid.

a) Löslichkeitsbestimmung.

Die Herstellung der gesättigten Lösungen erfolgte unter Verwendung von kohlensäurefreiem Wasser.

Analytisches Verfahren:

Nach Eindunsten in gewogenen Tiegeln wurde der Rückstand bei 150° getrocknet. Zur Prüfung auf die etwaige Bildung von Bleicarbonat während des Verdampfens wurde der Trockenrückstand nach der Wägung in kohlensäurefreiem Wasser gelöst, wobei kein unlöslicher Anteil festgestellt werden konnte.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	Bestimmungsform *g*	100 *g* gesättigt. Lösuug enthalten *g* anhydr. Salz: Einzelwerte *g*	Mittelwerte *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
			$PbCl_2$ =			
15	$PbCl_2$	5,5206	0,0485	0,8785		
„	„	5,6284	0,0493	0,8759	$0,87_6$	$0,031_7$
„	„	5,7159	0,0500	0,8748		
20	„	5,9869	0,0583	0,9738		
„	„	16,8316	0,1632	0,9696	$0,97_1$	$0,035_1$
„	„	21,1600	0,2050	0,9688		
„	„	22,0215	0,2138	0,9708		
25	„	19,8131	0,2130	1,0750		
„	„	20,0578	0,2153	1,0734	$1,07_6$	$0,039_0$
„	„	8,6549	0,0934	1,0792		

Bleichlorid.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Prisma I.

Temp. °	Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
	1%ige Lösung[1])		
	Gesättigte Lösung		
15	1,0071	18,8	1,3 3466
20	1,0070	18,2	3443
25	1,0069	17,3	3408

[1]) Da bei 15° und 20° die gesättigte Lösung noch nicht 1% erreichte, musste von einer Angabe für 1%ige Lösungen abgesehen werden.

$H_2C_2O_4$ *Oxalsäure.*

a) Löslichkeitsbestimmung.

Analytisches Verfahren:

Titration mit $KMnO_4$-Lösung unter Verwendung geeichter Büretten mit $^1/_{10}$ *ccm*-Teilung.

Temp. °	Bodenkörper	Gewicht d. analys. gesättigt. Lösung *g*	100 *g* gesättigt. Lösung enthalten *g* anhydr. Substanz: Einzelwerte *g*	Mittelwert *g*	Löslichkeit in Molekularnormalität für Mittelwert
15	$H_2C_2O_4$-Hydrat m. 2 aq.	2,1230	6,7101		
„	„	2,6002	6,7121	$6,7_1$	$0,76_9$
„	„	3,2079	6,7059		
20	„	2,0639	8,3347	$8,3_4$	$0,96_2$
„	„	1,9818	8,3410		
25	„	1,9844	9,7904		
„	„	1,9218	9,8150	$9,8_1$	$1,13_8$
„	„	1,8908	9,8300		

Oxalsäure.

b) Dichte und Lichtbrechungsvermögen.

Brechungsindizes.

Prisma I.

Temp. °	1%ige Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D	Gesättigte Lösung: Spez. Gewicht	Skalenteil	n_D
15	1,0042	18,8	1,3 3466	1,0318	35,6	1,3 4109
20	1,0032	17,7	3424	1,0383	39,0	4237
25	1,0020	16,4	3374	1,0437	41,4	4328

Zusammenstellung
von Dichte und Lichtbrechungsvermögen 1%iger Lösungen.
Brechungindizes.

Substanz	Temp. 0	Spez. Gewicht	Prisma	Skalenteil	n_D
$AgNO_3$ Silbernitrat	15	1,0075	I	18,4	1,3 3451
„ „	20	1,0065	I	17,3	3408
„ „	25	1,0053	I	16,1	3362
KJ Kaliumjodid	15	1,0065	I	19,0	3474
„ „	20	1,0055	I	18,0	3435
„ „	25	1,0043	I	16,7	3385
$FeSO_4$ Ferrosulfat	15	1,0092	I	20,4	3528
„ „	20	1,0082	I	19,4	3490
„ „	25	1,0070	I	18,2	3443
K_2CO_3 Kaliumcarbonat	15	1,0078	I	19,9	3509
„ „	20	1,0068	I	18,8	3466
„ „	25	1,0056	I	17,5	3416
$(NH_4)_2SO_4$ Ammoniumsulfat	15	1,0052	I	20,0	3513
„ „	20	1,0042	I	18,9	3470
„ „	25	1,0030	I	17,7	3424
$Na_2S_2O_3$ Natriumthiosulfat	15	1,0075	I	21,0	3551
„ „	20	1,0065	I	20,0	3513
„ „	25	1,0052	I	18,6	3458
$NiSO_4$ Nickelsulfat	15	1,0099	I	20,7	3540
„ „	20	1,0089	I	19,6	3497
„ „	25	1,0077	I	18,4	3451

VI. Beziehung zwischen dem Lichtbrechungsvermögen wässriger Salzlösungen und ihrem Prozentgehalt.

Max de Crinis[1]) hat den beachtenswerten Versuch unternommen, die Beziehung der Brechungsindizes zu dem Prozentgehalt wässriger Salzlösungen für die Analyse derselben mit Hilfe des Eintauchrefraktometers nutzbar zu machen. Dieser Autor bestätigte die bekannte Tatsache, dass in bestimmten Grenzen der Brechungsindex von Lösungen eine additive Konstante darstellt. Er kommt zu dem Schluss, dass das Verhältnis zwischen Brechungsexponenten und Prozentgehalt streng der Gleichung einer Geraden entspricht, sofern bei solchen Lösungen die

[1]) Über die Analyse wässriger Lösungen mit Hilfe des Refraktometers. Ztschrft. f. physiol. Chem. **110**, 254 (1920).

Erscheinungen der Molekularattraktion nicht vorliegen. J. Bečka[1]) stellte die gleichen Ergebnisse bei nicht zu konzentrierten wässrigen, alkoholischen und und ätherischen Lösungen fest.

Der Gehalt der Bezugslösungen beider Autoren ist wie in der vorliegenden Arbeit ausgedrückt als Gramm anhydrische Substanz in 100 *g* Lösung. Da bei den vorliegenden Studien die Brechungsindizes der gesättigten Lösungen festgestellt worden sind, bietet sich die Gelegenheit, die von de Crinis gewonnenen Resultate an konzentrierten Lösungen zu prüfen und gegebenenfalls auf solche auszudehnen.

In erster Linie aus diesem Grunde wurden von allen untersuchten Stoffen 1%ige Lösungen als Bezugslösungen hergestellt. Gleichzeitig wird dadurch eine Lücke der Literaturangaben ausgefüllt, da nur sehr wenige Daten für die Dichte und das Lichtbrechungsvermögen 1%iger Lösungen bei 15°, 20° und 25° C vorliegen. An einigen Beispielen seien die Überlegungen von de Crinis geprüft, die er für das Natriumchlorid ausführlich behandelt hat.

Natriumchlorid.

Die 1%ige wässrige Lösung von NaCl zeigt bei 20° n_D = 1,3 3478
destilliertes Wasser . . . . . „ „ „ = 1,3 3300
Differenz = 0,0 0178

Die Maßzahl für n_D einer 1%igen NaCl-Lösung = 1,3 3478 bezeichnet de Crinis als den «absoluten Brechungswert». Der Wert für die gleiche Lösung, der sich als Differenz nach Abzug des Brechungsindex für destilliertes Wasser ergibt, in vorstehendem Fall = 0,00178, stellt den «relativen Brechungswert» dar. Nun soll eine n-%ige Lösung einen n-fachen «relativen Brechungswert» aufweisen, der dann zuzüglich des Wertes n_D für Wasser = 1,3 3300 den «absoluten Brechungswert» der n-%igen Lösung ergeben würde.

Nach vorliegenden Messungen beträgt:

n_D «absolut» der gesättigten NaCl-Lösung bei 20° = 1,3 8038
„ destilliertes Wasser . . . . . „ „ = 1,3 3300
„ «relativ» der gesättigten NaCl-Lösung „ „ = 0,0 4738

Dieser Wert entspricht dem 26,618 fachen des «relativen Brechungsexponenten» einer 1%igen Lösung. Auf analytischem Wege wurde 26,403% NaCl für die bei 20° gesättigte Lösung ermittelt. Mithin ergibt die Refraktometeranalyse ein Plus von 0,215% an Gehalt, entsprechend 0,8143% der Konzentration.

In Anbetracht der unvermeidlichen Fehlergrenze von 0,1 Skalenteil bei der Ablesung der Refraktometerwerte ist dieses Ergebnis als befriedigend anzuerkennen.

[1]) Refraktometrische und interferometrische Maßanalyse. Ztschrft. f. physiol. Chem. **121**, 288 (1922).

An zwei weiteren, willkürlich gewählten Beispielen mögen gewichtsanalytische Resultate den durch das Refraktometer ermittelten gegenübergestellt sein.

Kaliumsulfat.

n_D «absolut» 1%ige Lösung	25°	= 1,3 3374
„ destilliertes Wasser	„	= 1,3 3252
„ «relativ» 1%ige Lösung	„	= 0,0 0122
n_D «absolut» gesättigte Lösung	25°	= 1,3 4537
„ destilliertes Wasser	„	= 1,3 3252
„ «relativ» gesättigte Lösung	„	= 0,0 1285

Refraktometeranalyse ergibt:

$$122 : 1285 = 1 : x$$
$$x = 10{,}533\,\%$$

Gewichtsanalyse ergibt: 10,689

Differenz = 0,156, d. h. 1,459% zu wenig, bezogen auf das gewichtsanalytische Ergebnis.

Manganosulfat.

n_D «absolut» 1%ige Lösung	25°	= 1,3 3451
„ destilliertes Wasser	„	= 1,3 3252
„ «relativ» 1%ige Lösung	„	= 0,0 0199
n_D «absolut» gesättigte Lösung	25°	= 1,4 1453
„ destilliertes Wasser	„	= 1,3 3252
„ «relativ» gesättigte Lösung	„	= 0,0 8201

Refraktometeranalyse ergibt:

$$199 : 8201 = 1 : x$$
$$x = 41{,}212$$

Gewichtsanalyse ergibt: 39,554

Differenz = 1,658, d. h. 4,192% zu viel, bezogen auf den gewichtsanalytischen Wert.

Die Ergebnisse der beiden letzten Beispiele zeigen bemerkenswerte Abweichungen von der direkten Proportionalität.

Wenn auch diese wenigen Auswertungen der Beziehungen zwischen Brechungsindex und Prozentgehalt gesättigter Salzlösungen nur orientierenden Wert haben, so ist doch zweifellos für konzentrierte Lösungen erwiesen, dass zwischen Brechungsvermögen und Prozentgehalt keine streng lineare Beziehung besteht.

Die ausführliche Behandlung der Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen gesättigter wässriger Salzlösungen wird einer gesonderten Darstellung vorbehalten im Zusammenhang mit den Analysenergebnissen weiterer noch zu untersuchender Substanzen.

VII. Zusammenstellung der Ergebnisse über Löslichkeitsgleichgewichte.

Substanz	Temp. °	Bodenkörper	Spez. Gewicht	n_D	Löslichkeit in Mol.-Norm.	Löslichkeit in %	Löslichkeitsangaben anderer Beobachter %	Beobachter
$AlK(SO_4)_2$	15	Hydrat m. 12 aq.	1,0458	1,3 4226	0,195	4,821	4,80	Berkeley
„	20	„	1,0527	4328	0,231	5,677	—	—
„	25	„	1,0605	4448	0,272	6,616	—	—
$Ba(NO_3)_2$	15	$Ba(NO_3)_2$	1,0616	4192	0,295	7,271	—	—
„	20	„	1,0691	4260	0,338	8,268	7,9	Mulder
„	25	„	1,0768	4328	0,382	9,279	—	—
$CdSO_4$	15	Hydrat m. 8/3 aq.	1,6159	1,4 0999	3,346	43,176	43,21	v. Steinwehr
„	20	„	1,6165	0952	3,367	43,42	43,40	Mylius
„	25	„	1,6186	0920	3,386	43,62	43,45	v. Steinwehr
$CuSO_4$	15	Hydrat m. 5 aq.	1.1839	1,3 6544	1,196	16,12	16,20	Cohen
„	20	„	1,1965	6727	1,297	17,30	—	—
„	25	„	1,2111	6927	1,403	18,49	18,73	Lattey
$HgCl_2$	15	$HgCl_2$	1,0457	3828	0,209	5,426	—	—
„	20	„	1,0518	3854	0,239	6,167	6,80	Poggiale
„	25	„	1,0560	3872	0,265	6,806	6,89	Foote

KBr	15	KBr	1,3597	1,3 8989	4,409	38,59	—	—
„	20	„	1,3701	9115	4,573	39,73	39,4	de Coppet
„	25	„	1,3794	9221	4,718	40,71	—	—
KCl	15	KCl	1,1696	6796	3,879	24,73	—	—
„	20	„	1,1739	6853	4,028	25,58	25,5	Andreae
							25,6	Berkeley
„	25	„	1,1780	6901	4,180	26,46	25,78	Fujomura
$KClO_3$	15	$KClO_3$	1,0363	3831	0,485	5,739	—	—
„	20	„	1,0420	3873	0,578	6,793	6,78	Gay-Lussac
„	25	„	1,0484	3911	0,684	7,999	—	—
$KClO_4$	15	$KClO_4$	1,0076	3420	0,097	1,333	1,52	Serullas
„	20	„	1,0085	3401	0,120	1,647	—	—
„	25	„	1,0096	3378	0,148	2,029	1,92	Pattison Muir
K_2CrO_4	15	K_2CrO_4	1,3749	1,4 3267	2,725	38,49	—	—
„	20	„	1,3785	3276	2,764	38,94	38,6	Alluard
„	25	„	1,3805	3288	2,799	39,38	—	—
$K_2Cr_2O_7$	15	$K_2Cr_2O_7$	1,0635	1,3 5028	0,321	8,893	8,34	Kremers
„	20	„	1,0768	5345	0,396	10,822	11,60	Koppel
„	25	„	1,0916	5685	0,482	12,98	—	—
KJO_3	15	KJO_3	1,0584	4195	0,331	6,684	—	—
„	20	„	1,0643	4248	0,372	7,478	7,5	Kremers
„	25	„	1,0708	4305	0,417	8,343	—	—

Substanz	Temp. °	Bodenkörper	Spez. Gewicht	n_D	Löslichkeit in Mol.-Norm.	Löslichkeit in %	Löslichkeitsangaben anderer Beobachter %	Beobachter
$KMnO_4$	15	$KMnO_4$	1,0342	—	0,327	4,997	4,95	Voermann
„	20	„	1,0391	—	0,391	5,946	—	—
„	25	„	1,0469	—	0,469	7,079	7,60	Voermann
K_2SO_4	15	K_2SO_4	1,0757	1,3 4470	0,568	9,21	—	—
„	20	„	1,0807	4507	0,614	9,91	10,00	Andreae
							10,07	Berkeley
„	25	„	1,0853	4537	0,666	10,69	10,75	Trevor
							10,77	Meyerhoffer
$MnSO_4$	15	Hydrat m. 5 aq.	1,4772	1,4 1120	3,703	37,85	37,9	Cottrell
„	20	„	1,4866	1235	3,800	38,59	38,6	„
„	25	„	1,4993	1453	3,927	39,554	39,3	„
$(NH_4)_2C_2O_4$	15	Hydrat m. 1 aq.	1,0169	1,3 4040	0,300	3,6595	—	—
„	20	„	1,0188	4109	0,349	4,246	—	—
„	25	„	1,0209	4188	0,411	4,996	—	—
Na_2CO_3	15	Hydrat m. 10 aq.	1,1515	6422	1,545	14,226	—	—
„	20	„	1,1941	7126	2,030	18,02	17,6	Mulder
„	25	„	1,2416	7973	2,641	22,55	23,0	Epple

NaCl	15	NaCl	1,2024	1,3 8099	5,418	26,343	—	—
„	20	„	1,2001	8038	5,420	26,403	26,38	Andreae
							26,34	Möller
							26,39	Raupenstrauch
							26,42	Taylor
							26,44	Berkeley
„	25	„	1,1979	7964	5,424	26,47	—	—
$Na_2C_2O_4$	15	$Na_2C_2O_4$	1,0253	3896	0,239	3,125	—	—
„	20	„	1,0255	3877	0,253	3,302	—	—
„	25	„	1,0254	3850	0,266	3,475	—	—
Na_2SO_4	15	Hydrat m. 10 aq.	1,1083	5077	0,907	11,62	11,70	Loewel
„	20	„	1,1501	5646	1,297	16,02	16,20	„
							16,00	Berkeley
„	25	„	1,2066	6380	1,846	21,732	21,90	Loewel
$PbCl_2$	15	$PbCl_2$	1,0071	3466	0,0317	0,876	0,908	Lichty
„	20	„	1,0070	3443	0,0351	0,971	—	—
„	25	„	1,0069	3408	0,0390	1,076	1,030	Noyes
							1,030	Hill
$H_2C_2O_4$	15	Hydrat m. 2 aq.	1,0318	4109	0,769	6,71	—	—
„	20	„	1,0383	4237	0,962	8,34	—	—
„	25	„	1,0437	4328	1,138	9,81	—	—

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. A. Thiel,

für die Anregung zu den Untersuchungen und seine stets freundliche Förderung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Auch bin ich dem Assistenten des Physikalisch-chemischen Instituts, Herrn Dr. E. Baars, für die stets bereite Anteilnahme und Unterstützung zu besonderem Dank verbunden.

Lebenslauf.

Am 12. Juli 1888 wurde ich, Friedrich, Heinrich, August Flöttmann, in Gütersloh, Kreis Wiedenbrück geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit.

Von Ostern 1895 bis Ostern 1903 besuchte ich die Volksschule meines Geburtsortes und trat dann in eine Präparandenanstalt ein. 1906—1909 war ich Schüler des Königlichen Lehrerseminars zu Soest, an dem ich vom 10.—16. 2. 1909 die erste Lehrerprüfung bestand. Die zweite Lehrerprüfung legte ich vom 27. 11.—1. 12. 1911 am Königlichen Lehrerseminar zu Unna ab. Das Reifezeugnis wurde mir durch die Staatliche Prüfungskommission der Oberrealschule Marburg am 30. 3. 1922 zuerkannt.

Meiner militärischen Dienstpflicht genügte ich 1911/12 als Einjährig-Freiwilliger im Inf.-Regt. Nr. 132 zu Straßburg i. E. 1914 zum Leutnant d. R. gewählt, nahm ich für die gesamte Dauer am Weltkrieg teil. Am 18. 6. 1916 wurde ich als Kompagnieführer im Res.-Inf.-Regt. Nr. 229 bei Armentières durch Kopf- und Halsschuß schwer verwundet.

Nachdem ich an verschiedenen Schulsystemen tätig war, nahm ich meine im W.-S. 1911/12 und S.-S. 1912 an der Kaiser Wilhelms-Universität Straßburg begonnenen Studien im W.-S. 1920 an der Ludwigs-Universität Gießen wieder auf. Vom S.-S. 1921 bis zum S.-S. 1927 einschließlich studierte ich an der Philipps-Universität Marburg Naturwissenschaften, insbesondere Chemie und Biologie. Das erste Verbandsexamen bestand ich am 8. 6. 1923, das zweite am 6. 3. 1925.

Meine akademischen Lehrer waren

in Straßburg: Baeumker, Störring, Schultz, Jaensch, Gillot;
in Gießen: Elbs, König, Schneiderhöhn, Spira;
in Marburg: Thiel, v. Auwers, Strecker, Reißert, Krollpfeiffer, Ziegler, Schaefer, Weigel, Korschelt, Kutscher, E. Müller, Veit, Claussen, Nordhausen, Stephani.

Ihnen allen bin ich zu aufrichtigem Danke verpflichtet.